# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

09-255887

(43)Date of publication of application: 30.09.1997

(51)Int.CI.

C09B 55/00 B41J 2/01 B41M 5/00 C07D487/04

(21)Application number: 08-072287

(71)Applicant: KONICA CORP

27.03.1996

(72)Inventor: ONODERA AKIRA

OYA HIDENOBU ISHIBASHI DAISUKE MORIMOTO HITOSHI NINOMIYA HIDETAKA

## (54) AZOMETHINE-BASED COMPOUND AND INK JET RECORDING LIQUID CONTAINING THE SAME

## (57)Abstract:

(22)Date of filing:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a new azomethine-based compound excellent in light resistance of a color image, good in reproducibility of color, excellent in color tone and especially excellent in light resistance and tone of a magenta color and useful for an ink jet recording liquid.

SOLUTION: This new azomethine-based compound is represented by the formula [R1 is H, an alkyl, etc.; R2 is the same as R1, an aromatic group, etc.; R3 is an alkyl having -0.4 to 0.5 Hammett's p p value; R4 is an alkyl, etc.; one of X1 and X2 is a group represented by the formula CR (R is H, an alkyl, etc.) and the other is N; one of Y and Z is a group represented by the formula CR' (R' is an alkyl, etc.) and the other is N; moreover, one or more of R1 to R4, R and R' have a sulfonic acid (salt) group or a carboxyl (salt) group; (n) is 0 or 1], e.g. sodium 2-[(2-{4-[(2-methyl-6diethylamino)pyridin-3-yl]imino-3-(t- butyl)-4,5dihydro[1,2,4]triazoro[4,5-a]pyrazol-8-yl}-2-

methylpropyl) sulfonyl]ethane-1-sulfononate. An ink jet recording liquid is obtained by including the azomethine-based compound.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

## (19)日本国特許庁(JP)

# (12) 公開特許公報(A)

## (11)特許出願公開番号

# 特開平9-255887

(43)公開日 平成9年(1997)9月30日

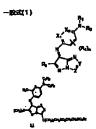
(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	<b>設別記号</b>	FI	技術表示箇所			
C 0 9 B 55/00		C 0 9 B 55/00	В			
B41J 2/01		B41M 5/00	E			
B41M 5/00		C 0 7 D 487/04	1 3 9			
C 0 7 D 487/04	1 3 9	B41J 3/04	101Y			
		審查請求 未請求	請求項の数2 OL (全 25 頁)			
(21)出願番号	特願平8-72287	(71) 出願人 0000012	コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号 ・ 小野寺 明 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会			
(22)出願日	平成8年(1996)3月27日	東京都線 (72)発明者 小野寺				
		(72)発明者 大屋 3 東京都 社内	秀信 日野市さくら町1番地コニカ株式会			
•		(72)発明者 石橋 t 東京都 社内	大輔 日野市さくら町1番地コニカ株式会			
			最終頁に続く			

# (54) 【発明の名称】 アゾメチン系化合物及び該化合物を含有するインクジェット記録液

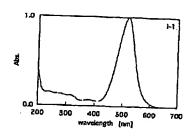
## (57) 【要約】 (修正有)

【課題】 色画像の耐光性に優れ、良好な色再現性のための色調に優れた色素、該色素を含有するインクジェット記録液及び特に主な対象としてはマゼンタ色のインクジェット記録液の提供。

【解決手段】 1.一般式1、例えばI-1のアゾメチン系化合物。



2. 一般式1のアソメチン系化合物を0. 1重量%以上20. 0重量%以下、水を1. 0重量%以上98. 9重量%以下及び水溶性有機溶剤を1. 0重量%以上98. 9重量%以下含有することを特徴とするインクジェット記録液。

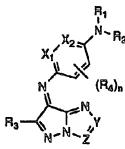




【請求項1】 下記一般式(1)で表されることを特徴とするアゾメチン系化合物。

#### 【化1】

## 一般式(1)



[式中、R1は水素原子、アルキル基、アルケニル基、 アルキニル基またはアラルキル基を表し、R2は水案原 子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラル キル基、芳香族基または複素環基を表し、RiはR2とと もに環を形成しても良い。R3はハメットのσpの値が -0. 3以上0. 5以下のアルキル基を表し、R₁はア ルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アシルアミノ 基、ウレイド基、アルコキシカルボニル基またはスルホ ニルアミノ基を表し、nは0または1を表す。XIおよ びX2は一方がCR (Rは水素原子、アルキル基、アル コキシ基、ハロゲン原子、アシルアミノ基、ウレイド 基、アルコキシカルボニル基またはスルホニルアミノ基 を表す) 基、もう一方が窒素原子を表す。YおよびZは 一方がCR'(R'はアルキル基、アルケニル基、アル キニル基またはアラルキル基を表す)基、もう一方が窒 素原子を表す。さらにR1、R2、R3、R4、Rおよび R'で表される置換基の少なくとも1つはスルホン酸 基、カルボン酸基またはこれらの塩を含有する基であ る。]

【請求項2】 前記一般式(1)で表されるアゾメチン系化合物を0.1重量%以上20.0重量%以下、水を1.0重量%以上98.9重量%以下及び水溶性有機溶剤を1.0重量%以上98.9重量%以下含有することを特徴とするインクジェット記録液。

### 【発明の詳細な説明】

## [0001]

【発明の属する技術分野】本発明はアゾメチン系化合物 に関し、特にインクジェット記録液用の色素として有用 な新規な化合物及び該化合物を含有するインクジェット 記録液に関するものである。

#### [0002]

【従来の技術】一般に画像形成用記録液、特にインクジェット記録液においては、その使用される記録方式に適合すること、高い記録画像濃度を有し色調が良好であること、耐光性や耐熱性および耐水性といった色画像堅牢性に優れること、被記録媒体に対して定着が速く記録後ににじまないこと、インクとしての保存性に優れている

こと、毒性や引火性といった安全性に問題がないこと、安価であること等が要求され、このような観点から、種々の記録用色素化合物および記録液が提案、検討されているが、要求の多くを同時に満足するようなものはきわめて限られている。

【0003】イエロー、マゼンタ、シアン、ブラックを用いたカラー画像記録においては、たとえばC. I. インデックスに記載されている従来から公知のC. I. ナンバーを有する染料、顔料が広く検討されてきた。

【0004】特にマゼンタのインクにおいてはキサンテン系(例えばC. I. アシッドレッド52等)、アゾ系(例えばC. I. リアクティブレッド180等)の水溶性染料が知られているが、一般に前者は耐光性のような堅牢性に問題を有し、後者はマゼンタ色調の鮮明性に欠けるといった色再現性に関する分光吸収特性の問題を有していた。

【0005】ピラゾール縮合環系化合物をカプラーとして用いた色素化合物は、過去に知られたピラゾロン系化合物をカプラーとして用いた色素化合物に比べて不要な吸収の少ない画像形成用の色素として特に有効であり、例えばハロゲン化銀写真感光材料用のマゼンタカプラーとしてその優れた特性が特開昭58-23434号、同58-45512号および同58-142801号等に開示されている。

【0006】また、色素化合物自体として特開昭60-186567号、同平4-9381及び同4-2022 61号等にその有用性が開示されている。さらにこれら の色素化合物のインクジェット記録方法への適用が特開 平3-231975号に開示されている。

【0007】しかしながら、これらに開示されているピラゾール縮合環系化合物とパラフェニレンジアミン系化合物酸化体とのカップリング反応にて得られる上記化合物を画像形成用の色素として用いた場合、その不要な副吸収や耐光性のレベルは必ずしも満足できるものではなかった。

【0008】このような中、最近になって上配色素化合物のパラフェニレンジアミンのベンゼン環部位を相当するピリジン環骨格に変換した新規な色素が感熱転写材料において、画像形成用に特に有効であることが特開平4-89287号、同5-239367号及び同6-80638号に開示され、吸収特性と画像保存性が改良されていることが知られている。

【0009】しかしながらこれら公知の化合物を、環境 適性、安全性の観点から好ましい水系の記録液に適用し ようとすると、その溶解性の低さおよび記録メディアと の相互作用から色再現性上好ましくない不要な吸収が増 大し、さらに予期せぬことにその耐光性も劣化の傾向を 示すことが、本研究者らによって明らかにされた。

【0010】この問題点を解決すべく、色調と耐光性の 優れたマゼンタ色素化合物及び該化合物を用いたインク ジェト記録液の開発が盛んに行われているが、いまだに 満足できる化合物及びインクジェト記録液が達成されて いないのが現状である。

#### [0011]

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、色画像の耐光性に優れ、良好な色再現性のための色調に優れた色素化合物、該化合物を含有するインクジェット記録液及び特に主な対象としてはマゼンタ色のインクジェット記録液を提供することにある。

#### [0012]

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は以下 の構成により達成される。

【0013】1.下記一般式(1)で表されることを特徴とするアゾメチン系化合物。

[0014]

[化2]

## 一份式(1)

【0015】式中、Riは水素原子、アルキル基、アル ケニル基、アルキニル基またはアラルキル基を表し、R 2は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル 基、アラルキル基、芳香族基または複素環基を表し、R 1はR2とともに環を形成しても良い。R3はハメットの σpの値が-0.3以上0.5以下のアルキル基を表 し、Raはアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、 アシルアミノ基、ウレイド基、アルコキシカルボニル基 またはスルホニルアミノ基を表し、nは0または1を表 す。X1およびX2は一方がCR(Rは水素原子、アルキ ル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アシルアミノ基、 ウレイド基、アルコキシカルポニル基またはスルホニル アミノ基を表す)基、もう一方が窒素原子を表す。Yお よび2は一方がCR'(R'はアルキル基、アルケニル 基、アルキニル基またはアラルキル基を表す)基、もう 一方が窒素原子を表す。さらにR1、R2、R3、R4、R およびR′で表される置換基の少なくとも1つはスルホ ン酸基、カルボン酸基またはこれらの塩を含有する基で ある。

【0016】2. 前記一般式(1)で表されるアゾメチン系化合物を0.1重量%以上20.0重量%以下、水を1.0重量%以上98.9重量%以下及び水溶性有機溶剤を1.0重量%以上98.9重量%以下含有することを特徴とするインクジェット記録液。

【0017】以下、本発明を詳細に述べる。

【0018】先ず、本発明の一般式(1)で表される化合物について詳細に説明する。

【0019】一般式(1)においてR1は水素原子、ア ルキル基(例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イ ソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、 ネオペンチル基またはヘキシル基等)、アルケニル基 (例えばアリル基)、アルキニル基 (例えばプロバルギ ル基等)またはアラルキル基(例えばベンジル基または フェネチル基等)を表し、R2は水素原子、アルキル基 (例えばメチル基、エチル基、プロピル基、インプロピ ル基、ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、ネオペン チル基またはヘキシル基等)、アルケニル基(例えばア リル基)、アルキニル基(例えばプロパルギル基等)、 アラルキル基(例えばベンジル基またはフェネチル基 等)、芳香族基(例えばフェニル基またはナフチル基 等)または複素環基(例えばピリジル基、ピラジニル 基、ピリミジニル基、チエニル基、フリル基、チアゾリ ル基、オキサゾリル基、イソオキサゾリル基、ピロリル 基、ピラソリル基、イミダゾリル基、テトラヒドロフリ ル基、ピペラジニル基、ピペリジニル基、モルホリニル 基、ベンゾチアゾリル基、ベンゾオキサゾリル基または ベンズイミダゾリル基等)を表す。

【0020】R1とR2は窒素原子とともに環(例えばピペリジン環、ピロリジン環、ピペラジン環またはモルホリン環等)を形成しても良い。

【0021】R」およびR2はさらに適当な置換基で置換 されていても良く、適当な置換基としては例えば脂肪族 基(例えば炭素数1~20のアルキル基等)、芳香族基 (例えば、フェニル基、ナフチル基等) 、ヘテロ環基 (例えば、少なくとも1つの窒素原子、酸素原子、硫黄 原子から選ばれた原子を有する5または6員のヘテロ環 基等)、アルコキシ基(例えば、炭素数1~20のアル コキシ基等)、アリールオキシ基(例えば、フェノキシ 基、ナフチルオキシ基等)、アシルアミノ基(例えば、 炭素数1~20のアルカノイルアミノ基、ベンゾイルア ミノ基等)、アシルオキシ基(例えば、炭素数1~20 のアルカノイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等)、ア シル基(例えば、炭素数1~20のアルカノイル基、ベ ンゾイル基等)、カルバモイル基(例えば、無置換カル バモイル基、炭素数1~20のアルキルカルバモイル 基、炭素数2~40のジアルキルカルバモイル基、フェ ニルカルバモイル基、炭素数7~26のN-アルキルー N-フェニルカルバモイル基等)、アルコキシカルボニ ル基(例えば、炭素数1~20のアルコキシカルボニル 等)、スルホニルアミノ基(例えば、炭素数1~20の アルカンスルホニルアミノ基、ベンゼンスルホニルアミ ノ基等)、スルファモイル基 (例えば、無置換スルファ モイル基、炭素数1~20のアルキルスルファモイル 基、炭素数2~40のジアルキルスルファモイル基、フ エニルスルファモイル基、炭素数7~26のN-アルキ

ルーNーフェニルスルファモイル基等)、ヒドロキシル基、スルホニル基(例えば、炭素数1~20のアルカンスルホニル基、ベンゼンスルホニル基等)、アルキルチオ基(例えば、炭素数1~20のアルキルチオ基等)、アリールチオ基(例えば、フェニルチオ基等)、ウレイド基(例えば、無置換ウレイド基、炭素数1~20のアルキルウレイド基、炭素数2~40のジアルキルウレイド基、フェニルウレイド基等)、ウレタン基(例えば、炭素数1~20のアルコキシカルボニルアミノ基等)、シアノ基、スルホ基、カルボキシル基、ニトロ基またはアミノ基(例えば、無置換アミノ基、炭素数1~20のアルキルアミノ基、炭素数2~40のジアルキルアミノ基、アニリノ基、炭素数7~26のNーアルキルアニリノ基等)等が挙げられる。

【0022】 $R_1$ および $R_2$ としてはアルキル基またはアラルキル基のものが好ましく、アルキル基のものが最も好ましい。

【0023】R3はハメットのσpの値が-0.3以上 0. 5以下のアルキル基を表すが、このようなアルキル 基の例としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル 基、イソプロピル基、シクロプロピル基、プチル基、イ ソブチル基、ターシャリープチル基、ペンチル基、ネオ ペンチル基、シクロペンチル基、ターシャリーアミル 基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オク チル基、2-エチルヘキシル基、ターシャリーオクチル 基、ノニル基、置換基(ヒドロキシ基、アシルオキシ 基、アルコキシ基、フェノキシ基、アルキルチオ基、フ エニルチオ基、アミノ基(例えば無置換アミノ基、モノ アルキルアミノ基またはジアルキルアミノ基等)、アシ ルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、ウレイド 基またはスルホニルアミノ基等)で置換されたメチル 基、または置換基(ヒドロキシ基、アシルオキシ基、ア ルコキシ基、フェノキシ基、アルキルチオ基、フェニル チオ基、アミノ基(例えば無置換アミノ基、モノアルキ ルアミノ基またはジアルキルアミノ基等)、アシルアミ ノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、ウレイド基、ス ルホニルアミノ基、アシル基、スルホニル基、スルホキ シ基、シアノ基、カルバモイル基、カルボキシ基、スル ホ基、スルファモイル基またはハロゲン原子等)で置換 されたエチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル 基、イソブチル基、ターシャリーブチル基またはペンチ ル基等が挙げられる。R3としては炭素数1~6の無置 換または置換アルキル基が好ましく、炭素数1~6の無 置換アルキル基のものが最も好ましい。

【0024】尚、本発明におけるハメットのσ pの値は「化学の領域」増刊122号(角江堂1980.3.1 発行)の85頁~121頁記載のものを参考にすることができる。

【0025】R<sub>4</sub>はアルキル基(例えばメチル基または エチル基等)、アルコキシ基(例えばメトキシ基または エトキシ基等)、ハロゲン原子(例えばフッ素原子、塩素原子または臭素原子等)、アシルアミノ基(例えばアセチルアミノ基、トリフルオロアセチルアミノ基またはプロパノイルアミノ基等)、ウレイド基(例えばメチルウレイド基またはエチルウレイド基等)、アルコキシカルボニル基(例えばエトキシカルボニルアミノ基等)またはスルホニルアミノ基(例えばメタンスルホニルアミノ基またはトリフルオロメタンスルホニルアミノ基等)を表す。

【0026】R<sub>1</sub>としてはアルキル基またはアシルアミノ基のものが好ましい。

【0027】nは0または1を表すが、0のものが好ま しい。

【0028】X1およびX2は一方がCR(Rは水素原子、アルキル基(例えばメチル基またはエチル基等)、アルコキシ基(例えばメトキシ基またはエトキシ基等)、ハロゲン原子(例えばフッ素原子、塩素原子または臭素原子等)、アシルアミノ基(例えばアセチルアミノ基、トリフルオロアセチルアミノ基またはプロパノイルアミノ基等)、ウレイド基(例えばメチルウレイド基またはエチルウレイド基等)、アルコキシカルボニル基(例えばエトキシカルボニルアミノ基等)またはスルホニルアミノ基(例えばメタンスルホニルアミノ基またはトリフルオロメタンスルホニルアミノ基等)を表す)基、もう一方が窒素原子を表す。

【0029】X₁はCR基、X₂が窒素原子のものが好ましく、さらにこの場合の好ましいRとしては水素原子、アルキル基またはアシルアミノ基のものが挙げられ、アルキル基のものが最も好ましい。

【0030】Yおよび2は一方がCR′(R′はアルキル基(例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソブテル 基、ターシャリーブチル基、ペンチル基、ネオペンチル 基、ターシャリーアミル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、2-エチルブチル基、シクロペキシル基、ヘプチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、ターシャリーオクチル基またはノニル基等)、アルケニル基(例えばアセチレニル基またはプロバルギル基等)またはアラルキル基(例えばベンジル基またはフェネチル基等)基を表し、もう一方が窒素原子を表す。

【0031】上記R′はさらに適当な置換基で置換されていても良く、適当な置換基の例してはR1またはR2に 置換されていても良い適当な置換基の例として上記した 基等が挙げられる。

【0032】Yは窒素原子、ZがCR′基のものが最も好ましく、この場合のR′基としてはアルキル基のものが最も好ましい。

【0033】本発明のアゾメチン系化合物は、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、RまたはR' で表される置換基の少な

くとも1つがスルホン酸基、カルボン酸基またはこれらの塩を含有する基であるが、 $R_1$ 、 $R_2$ またはR' で表される置換基の少なくとも1つがスルホン酸基、カルボン酸基またはこれらの塩を含有する基であるものがより好ましい。

[0036]

【0034】以下に一般式(1)で表される化合物(以下、本発明の色素ともいう)の具体的化合物例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0035] [化3]

[0037]

[0039]

[0040]

[0041]

【0043】本発明の色素はインクジェット記録液に用いられる。又本発明の色素は他の画像形成記録液用の色素としても有用であり、特に水系記録液(例えば、筆記用インク等)としても有用である。

【0044】本発明の色素を含有するインクジェット記録液は、本発明の色素の他に溶媒としての水と湿潤剤としての水溶性有機溶剤を使用する。

【0045】本発明のインクジェット記録液の各組成物の各組成比は、本発明の色素である一般式(1)のアゾメチン系化合物を0.1重量%以上20.0重量%以下、水を1.0重量%以上98.9重量%以下および水

溶性有機溶剤を1.0重量%以上98.9重量%以下である。

【0046】上記水溶性有機溶剤の例としては、アルコール類(例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、セカンダリーブタノール、ターシャリーブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、ベンダリール、ヘキサノール、シウロヘキサノール、ベンジルアルコール等)、多価アルコール類(例えば、エチレングリコール、ボリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジブロビレングリコール、ボリブロピレングリコール、ジブロビレングリコール、ボリブロビレングリ

コール、ブチレングリコール、ヘキサンジオール、ペン タンジオール、グリセリン、ヘキサントリオール、チオ ジグリコール等)、多価アルコールエーテル類(例え ば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレン グリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモ ノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエ ーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジ エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレング リコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモ ノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエー テルアセテート、トリエチレングリコールモノメチルエ ーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、 トリエチレングリコールモノブチルエーテル、エチレン グリコールモノフェニルエーテル、プロピレングリコー ルモノフェニルエーテル等)、アミン類(例えば、エタ ノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールア ミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエ タノールアミン、モルホリン、N-エチルモルホリン、 エチレンジアミン、ジエチレンジアミン、トリエチレン テトラミン、テトラエチレンペンタミン、ポリエチレン イミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、テトラメ チルプロピレンジアミン等)、アミド類(例えば、ホル ムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジ メチルアセトアミド等)、複素環類(例えば、2-ピロ リドン、N-メチル-2-ピロリドン、シクロヘキシル ピロリドン、2-オキサソリドン、1,3-ジメチルー 2-イミダソリジノン等)、スルホキシド類(例えば、 ジメチルスルホキシド等)、スルホン類(例えば、スル ホラン等)、尿素、アセトニトリル、アセトン等が挙げ られる。

)

【0047】このような水系インクジェット記録液の具体的調整法については、例えば特開平5-148436号、同5-295312号、同7-97541号、同7-82515号、同7-118584号等に記載の方法を参照することができる。

【0048】上記したようなインクジェット記録液は、その飛翔時温度における粘度として20cp以下が好ましく、0.5cp以上10cp以下であることがより好ましい。

【0049】本発明のインクジェット記録液は、その飛翔時温度における表面張力として15dyn/cm以上が好ましく、20dyn/cm以上80dyn/cm以下であることが、より好ましい。

【0050】本発明のインクジェット記録液においては、吐出安定性、プリントヘッドやインクカートリッジ適合性、保存安定性、画像保存性、その他の賭性能向上の目的に応じて、粘度調製剤、表面張力調製剤、比抵抗調製剤、皮膜形成剤、分散剤、界面活性剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、退色防止剤、防御剤、防錆剤等を添加することもできる。

【0051】本発明のインクジェット記録液は、その使用する記録方式に関して特に制約はなく、コンティニュアス方式及びオンデマンド方式のインクジェットプリンタ用のインクジェット記録液として好ましく使用することができる。オンデマンド型方式としては、電気一機被変換方式(例えば、シングルキャビティー型、ダブルキャビティー型、ベンダー型、ピストン型、シェアーモード型、シェアードウォール型等)、電気一熱変換方式(例えば、サーマルインクジェット型、バブルジェット型等)、静電吸引方式(例えば、電界制御型、スリットジェット型等)、放電方式(例えば、スパークジェット型等)などを具体的な例として挙げることができる。

[0052]

【実施例】実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこの実施例における形態に限定されるものではない。

【0053】合成例1(例示化合物I-1の合成) 【0054】

【化11】

<u>|-1</u>

【0055】 (中間体1a) 乾燥トルエン3000m1中に60%水素化ナトリウム185gを加えた懸濁液を内温60℃に加温して、これに6-アミノー2-ピコリン500gとトルエン500m1による混合溶液を約2時間で滴下した。さらにこの溶液を内温70℃に保ちながらエチルブロマイド554gを約2時間で滴下し、さらに1時間かき混ぜた。この反応混合物を氷水3000m1中に加え、有機層を抽出し2度水洗の後、濃縮乾燥することによって6-エチルアミノー2-ピコリン632

【0056】乾燥トルエン3800ml中に60%水素化ナトリウム185gを加えた懸濁液を内温90℃に加温して、これに6-エチルアミノ-2-ピコリン632gとトルエン500mlによる混合溶液を約2時間でし、さらに内温93℃で1時間かき混ぜた。この溶液を90℃に保ちながらエチルブロマイド554gを約2時間で滴下し、さらに1時間かき混ぜた。この反応混合物を氷水3000ml中に加え、有機層を抽出し2度水洗の後、濃縮乾燥した。この租生成物を減圧蒸留(7mmHg、103-108℃留分)することによって6-

ジェチルアミノー2ーピコリン630gを得た。

【0058】6-ジエチルアミノー3-ニトロー2ーピコリン675gとメタノール4000mlの溶液に5%のパラジウム/炭素触媒40gを加え、オートクレーブ中で接触水素還元を行った。触媒を濾別後に反応溶液に 濃塩酸660mlを加え、溶媒を留去し、残査にアセトン4000mlを加え懸濁し、減圧濾過、乾燥することによって中間体1aを750g得た。

【0059】(中間体1c)中間体1b32.6gとアセトニトリル300mlの溶液中へクロロピバロイルクロリド25.0gを滴下した。滴下後20分間加熱還流した後、滅圧にてアセトニトリルを留去した。残査にトルエン200mlおよびpートルエンスルフォン酸3.0gを添加後、Dean-Stark管をつけて脱水しなが52時間還流した。この混合物から溶媒を減圧留去し、酢酸エチル500ml、水300mlを加え再溶解した。水層をすて、有機層をさらに水洗した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を留去した。ヘキサンを加えて析出した固体を減圧濾取し、乾燥することで中間体1cを35.0g得た。

【0060】(中間体1d)中間体1c30.0gを無水酢酸150m中で12時間加熱還流した。反応後、無

水酢酸を減圧留去し、メタノール150mlと濃塩酸15mlを加え、2時間加熱還流した。反応後、熱時濾過し、濾液を減圧下で濃縮乾固した。アセトニトリルおよび水を加え分散後濾過し、中間体1dを21.2g得た。

【0061】(中間体1e)中間体1d5.0g、メルカプトエタンスルフォン酸ナトリウム3.6gおよび水酸化カリウム1.5gをエチレングリコール40ml中で150℃、20分間反応させた。反応液に酢酸エチル60mlを加えかき混ぜた後、静置し、上層を捨てた。この操作を3回行った後、残った下層にイソプロピルアルコールを加え、無機塩を析出、ろ過により除去した。このろ液を減圧激縮し中間体1eを4.2g得た。

【0062】(カプラー1f)中間体1e3.8gを酢酸20ml中かき混ぜ、少量のタングステン酸ナトリウムを添加後、加温し内温を60℃とし、34.5%過酸化水素水9mlを滴下した。滴下後さらに約30分間かき混ぜ、カプラー1fの溶液を得た。

【0063】(例示化合物 I-1)上記1fの溶液を水酸化ナトリウム水溶液で中和後、炭酸カリウム8.0g および中間体1a2.6gを加え、ここにペルオキソ硫酸アンモニウム5.0gの水溶液を滴下した。反応液を20分間かき混ぜた後、析出した固体を遮取した。この固体を少量のメタノールに溶解後、過剰のジイソプロピルエーテルにて色素を割り出した。析出した固体を遮取して、さらにカラムクロマトグラフィーにて精製し色素I-1を4.7g得た。例示化合物 I-1のメタノール溶液における可視・紫外分光吸収スペクトルを図1に示す。

【0064】合成例2(例示化合物 I - 2の合成) 【0065】 【化12】

【0066】 (中間体2a) αーニトロフェノキシ酪酸20.0g、クロロフォルム100mlおよび塩化チオニル20mlの混合溶液を3時間加熱還流した。この反応混合物を減圧乾固し、酸クロリド体を合成した。次に中間体1b18.7gをアセトニトリル200mlやのアセトニトリル溶液を流に中間体1b18.7gをアセトニトリル溶液を流に中間体1b18.7gをアセトニトリル溶液を流に中間体1b18元の反応混合物を2時間加熱還流し、か以を減圧留去し、酢酸エチル500mlおよび水300mlを加え再溶解した。水層をすて、有機層をさらに水洗した後、有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶煤を留去した。残査をアセトニトリル中結析し、析出した固体を濾過することにより中間体2aを27.2g得

【0067】(中間体2b)中間体2a12.0gを無水酢酸150ml中で3時間加熱還流した。反応後、無水酢酸を減圧流去し、メタノール100mlおよび濃塩酸10mlを加え、さらに2時間加熱還流した。反応後、熟時濾過し、遮液を減圧下濃縮乾固した。この残査に酢酸エチル150mlおよび水100mlを加え再溶解した。水層をすて、有機層をさらに水洗した後、有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を留去した。残査をアセトニトリル中結析し、析出した固体を濾過することにより中間体2bを7.1g得た。

【0068】 (カブラー2c) 中間体2b1.00gを

N. N-ジメチルホルムアミド10mlに溶解し、これ に65%のN-メチルタウリンナトリウム水溶液0.8 8gを添加し、室温で1時間かき混ぜた。これに、酢酸 エチル30mlおよび水30mlを加え、水層を抽出 し、カプラー2cの水溶液を得た。

【0069】 (例示化合物 [-2) 上記の2cの水溶液 に中間体1a(合成例1参照)0.74gと炭酸ナトリ ウム1.37gを加えた。これにペルオキソ硫酸アンモ ニウム1.42gを徐々に加え、室温でさらに30分間 かき混ぜた。飽和食塩水50mlを加えた後、析出した 結晶を濾取し、得られた粗結晶をメタノールに溶解し た。さらにメタノールと等量のジイソプロピルエーテル を加えてかき混ぜた後、不要物を濾別して、得られた濾 液を濃縮、乾固することで例示化合物 I-2を1.12 g得た。

【0070】例示化合物 I-2のメタノール溶液におけ る可視・紫外分光吸収スペクトルを図2に示す。

【0071】合成例3(例示化合物 I-3の合成) [0072]

【化13】

$$(CH_3)_3C \xrightarrow{N}_N N \qquad Na_2SO_3$$

$$CH(C_2H_5)O \xrightarrow{N}_N NO_2$$

【0073】 (カプラー3a) 中間体2b (合成例2参 照) 4. 17gを水100mlおよびN,Nージメチル ホルムアミド25ml中に加えてかき混ぜ、亜硫酸ナト リウム3.07gを添加し、10分間加熱還流すること

によってカプラー3aの溶液を得た。

【 O O 7 4 】 ( I - 3 ) 上記の 3 a の溶液に、室温でペ ルオキソ硫酸アンモニウム5.90gを添加した。次に 炭酸ナトリウム9. OOgを添加し、中間体1a(合成 例1参照) 3. 07gの水溶液を滴下した。反応液を2 0分かき混ぜた後、ろ過により析出した染料を得た。こ

の固体をメタノールに溶解後、ジイソプロピルエーテル を固体が析出するまで添加した。析出した固体を遮取 し、さらにカラムクロマトグラフィーにて精製すること により例示化合物 I-3を3.81g得た。

【0075】例示化合物 I - 3 のメタノール溶液におけ る可視・紫外分光吸収スペクトルを図3に示す。

【0076】合成例4 (例示化合物 I - 4の合成) [0077]

【化14】

【0078】カプラー4a4.80g、中間体1a(合成例1参照)5.00gおよび酢酸ナトリウム7.00gを水200mlとメタノール50mlの混合溶液に加え、室温でペルオキソ硫酸アンモニウム9.00gを徐々に加えた。室温で1時間かき混ぜた後、反応液を濃塩酸でpHを4まで中和、弱酸性化させ、析出した固体を減取した。これを200mlの水に添加し、水酸化ナトリウムにてpHを9まで弱アルカリ化させて固体を溶解させ、不溶解物を濾別した後、得られた濾液に濃塩酸を

加えpHを4まで中和、弱酸性化させ、析出した固体を 遮取、水洗することにより例示化合物 I-4を5.75g 得た。

【0079】例示化合物 I -4のメタノール溶液における可視・紫外分光吸収スペクトルを図4に示す。

【0080】合成例5 (例示化合物 I - 5の合成)

[0081]

【化15】

【0082】(中間体5a) 乾燥トルエン100ml中に60%水素化ナトリウム4.72gを加えた懸濁液を内温90℃に加温して、これに6-エチルアミノ-2-ピコリン(合成例1参照)16.07gとトルエン100mlによる混合溶液を約1時間で滴下し、さらに内温

93℃で1時間かき混ぜた。この溶液に2-ブロモエタンスルホン酸ナトリウム25.00gを加え、内温約100℃にてN、N-ジメチルホルムアミド10mlを30分間で滴下し、さらに100℃で1時間かき混ぜた。この反応混合物を氷水200ml中に加え、水層を抽出

し、これに飽和食塩水50mlを添加しかき混ぜた後、 析出した結晶を遮取した。得られた結晶を少量のメタノ ールに溶解し、同量のエタノールを加えて不溶解物を濾 別した後、得られた濾液に過剰のジイソプロピルエーテ ルを加え、かき混ぜた後、析出した結晶を濾取すること により、中間体5aを14.77g得た。

【0083】(中間体5b) 濃硫酸40m1中に、氷水で冷却しながら中間体5a12.00gを添加した。これを内温5℃以下に保ちながら60%硝酸4.77gを約40分間で滴下し、さらに内温5℃で1時間かき混ぜた。反応混合物を200m1の氷中に加え、水酸化ナトリウム水溶液で中和した後、メタノール200m1とエタノール100m1を加え、析出した無機塩を濾別した。得られた濾液を減圧濃縮してメタノール100m1とエタノール50m1で残査を溶解し、濾過した濾液を約30m1まで濃縮後、ジイプロピルエーテル60m1を加え、冷却下2時間かき混ぜた後、析出結晶を濾取することにより中間体5bを12.43g得た。

【0084】 (中間体5c) 中間体5b11.00gと メタノール100mlの溶液に5%のパラジウム/炭素 触媒1.20gを加え、オートクレーブ中で接触水素還 元を行った。触媒を濾別後に反応溶液に濃塩酸10mlを加え、溶媒を留去し、残査にエタノール200mlを加え懸濁し、減圧濾過、乾燥することによって中間体5cを11.45g得た。

【0085】(I-5)カプラー5d1.16g、中間体5c1.94gおよび酢酸ナトリウム2.05gを水40mlとメタノール30mlの混合溶媒中に加え、室温でペルオキソ硫酸アンモニウム2.50gをゆつくりと添加した。添加後、さらに1時間かき混ぜた後、減圧濃縮によりメタノールを留去し水60mlを加えて不溶解物を濾別した濾液を得た。これに飽和食塩水10mlを加えかき混ぜた後、析出結晶を濾取した。この粗生成物をアセトンに溶解して不溶解物を濾別し、得られた滤液を濃縮乾固させることにより例示化合物I-5を1.12g得た。

【0086】例示化合物 I -5のメタノール溶液における可視・紫外分光吸収スペクトルを図5に示す。

【0087】合成例6(例示化合物I-8の合成)

[0088]

【化16】

$$(CH_3)_3C \xrightarrow{N} N \xrightarrow{5C, (NH_4)_2S_2O_8} N \xrightarrow{N} CH_2CH_2SO_3Na} OC(CH_3)_2CH_2OH OC(CH_3)_3C \xrightarrow{N} N OC(CH_3)_2CH_2OH OC(CH_3)$$

【0089】カプラー6a1、18g、中間体5c(合成例5参照)1、94gおよび酢酸ナトリウム2:05gを水40mlとメタノール30mlの混合溶媒中に加え、室温でペルオキソ硫酸アンモニウム2.50gをゆっくりと添加した。添加後、さらに1時間かき混ぜた後、減圧濃縮によりメタノールを留去し水60mlを加えて不溶解物を濾別した濾液を得た。これに飽和食塩水10mlを加えかき混ぜた後、静置して上澄みを捨て、沈降した油状物を集めた。これを水30mlに溶解して氷水で冷却しながら飽和食塩水10mlを加えて1時間かき混ぜた後、析出結晶を濾取した。この租生成物をメ

タノール20m1に溶解してジイソプロピルエーテル100m1を加えた後、不溶解物を適別し、得られた濾液を凝縮後、ジイソプロピルエーテルで冷却しながら結晶を乾固、分散させ、濾取することにより例示化合物 I - 8を0.98g得た。

【0090】例示化合物I-8のメタノール溶液における可視・紫外分光吸収スペクトルを図6に示す。

【0091】合成例7(例示化合物I-16の合成)

[0092] [化17]

【0093】カプラー7a1.62g、中間体5c(合成例5参照)2.11gおよび酢酸ナトリウム2.87gを水40mlとメタノール30mlの混合溶媒中に加え、室温でペルオキソ硫酸アンモニウム1.26gをゆっくりと添加した。添加後、さらに1時間かき混ぜた後、減圧濃縮によりメタノールを留去し水60mlを加えて不溶解物を濾別した濾液を得た。これに飽和食塩水10mlを加えかき混ぜた後、析出結晶を濾取した。この粗生成物をアセトンに溶解して不溶解物を濾別し、得られた濾液を濃縮乾固させることにより例示化合物I-16を1.09g得た。

【0094】例示化合物 I - 16のメタノール溶液における可視・紫外分光吸収スペクトルを図7に示す。

【0095】上記図1~7中の縦軸は吸光度(Abs.)を横軸は波長(wavelength (nm))を表す。

【0096】 実施例1

表1に記載の組成を有する各インク組成物を用いて、インクジェットプリンタMJ-5000C(セイコーエプソン株式会社製、電気-機械変換方式)によって、インクジェット用専用コート紙上に記録したマゼンタ画像サンブルを作成した。このサンプルを用いて、下記のように定義した耐光性、色調、の評価を行った結果を表1に示す。

【0097】耐光性: PDA-65 (コニカ (株) 製) の緑色光による反射濃度の測定から算出したキセノンフ

ェードメーターにて24時間爆射した後のサンプルの未 爆射サンプルに対する画像の残存率。

【0098】耐光性(%) = (爆射試料の緑色光反射濃度/未爆射試料の緑色光反射濃度)×100

色調: PDA-65 (コニカ (株) 製) を用いて青色、緑色、赤色光における反射濃度を測定し、緑色光における反射濃度を1 に規格化した場合の相対青色光反射濃度および相対赤色光反射濃度を算出して下記基準にて評価。すなわち〇は青色光および赤色光の波長領域に不正吸収が少ない良好な色調のマゼンタ画像を表す。

[0099]

(日) 日対青色光反射濃度 0.30未満かつ相対赤色光反射濃度 0.10未満の場合

△b:相対青色光反射濃度0.30以上で相対赤色光反射濃度0.10未満の場合

△ r : 相対骨色光反射濃度 0. 3 0 未満で相対赤色光反射濃度 0. 1 0 以上の場合

×:相対青色光反射線度0.30以上かつ相対赤色光反射線度0.10以上の場合。

【0100】尚、表1の各化合物量の単位は全インクジェット記録液に対する重量%である。表中に記載の比較-1、比較-2および界面活性剤-1の構造を下記に示す。

[0101] [化18]

## 比較-1:C.I. Acid Red 52

# 比較-2:特開平5-239367号記載化合物

界面活性剤-1:Surfynol 465 (Air Products and Chemicals Inc. 製)

m+n=10

[0102]

Νo.	色素	色素量	溶媒 1	溶媒 2	界面活性剤		耐光性	色調	備者
	番号				1	交換水			
1	比較1	1.4	19.0	9.0	0.6	70.0	29	0	比較
2	比較 2	1.4	19.0	9.0	0.6	70.0	73	×	比較
3	比較2	1.4	19.0	79.0	0.6	0	67	Δb	比較
4	1-1	1.4	19.0	9.0	0.6	70.0	98	0	本発明
5	1-2	1.4	19.0	9.0	0.6	70.0	93	0	本発明
6	1-3	1.4	19.0	9.0	0.6	70.0	95	0	本発明
7	1-4	1.4	19.0	9.0	0.6	70.0	96	0	本発明
8	1-5	1.4	19.0	9.0	0.6	70.0	98	0	本発明
9	1-8	1.4	19.0	9.0	0.6	70.0	96	0	本発明
1 0	1-9	1.4	19.0	9.0	0.6	70.0	94	0	本発明
1 1	1-10	1.4	19.0	9.0	0.6	70.0	95	0	本発明
1 2	1-11	1.4	19.0	9.0	0.6	70.0	96	0	本発明
1 3	I-16	1.4	19.0	9.0	0.8	70.0	96	0	本発明
1 4	I-18	1.4	19.0	9.0	0.6	70.0	91	0	本発明
1 5	1-20	1.4	19.0	9.0	0.6	70.0	90	0	本発明
1 6	1-26	1.4	19.0	9.0	0.6	70.0	87	0	本発明
17	1-31	1.4	19.0	9.0	0.6	70.0	88	0	本発明
1 8	1-36	1.4	19.0	9.0	0.6	70.0	85	0	本発明
1 9	1-38	1.4	19.0	9.0	0.6	70.0	87	0	本発明
2 0	1-40	1.4	19.0	9.0	0.6	70.0	85	0	本発明
2 1	1-41	1.4	19.0	9.0	0.6	70.0	86	0	本発明
2 2	1-43	1.4	19.0	9.0	0.6	70.0	89	0	本発明

溶媒1:ジエチレングリコール

溶媒2:トリエチレングリコールモノブチルエーテル

【 0 1 0 3 】 表 1 の結果から明らかなように、本発明の 色素及び該色素を含有するインクジェット記録液は比較 色素及び該比較色素を含有するインクジェット記録液を 使用した場合に比較して耐光性に優れ、かつ緑色光領域 の反射濃度に対する青色光および赤色光領域の不正吸収 が少ない色調が良好のものであることがわかる。

【0104】さらに、本プリンタにおける連続吐出試験においても問題なく使用でき、本発明のインクジェット 記録液の電気-機械変換方式に対する高い信頼性を確認 した。

【0105】実施例2

表2に記載の組成を有する各インク組成物を用いて、インクジェットプリンタBJC-600J(キャノン社製、電気-熱変換方式)によって、インクジェット用専用光沢紙上に記録したサンプルを得た。このサンプルを用いて、実施例1と同様に耐光と色調の評価を行った結果を表2に示す。尚、表2の各化合物量の単位はインクジェット記録液における重量%であり、比較-1、比較-2および評価項目の定義は各々実施例1と同様である。

【0106】 【表2】

N o		色楽	色紊量	溶媒 3	溶媒 4	溶媒 5	イオン	耐光性	色調	備考
	1	番号					交換水			
2 :	3	比較 1	2.0	8.0	7.0	3.0	80.0	34	0	比較
2	4	<b>比較 2</b>	2.0	8.0	7.0	3.0	80.0	74	×	比較
2 !	5	1-1	2.0	8.0	7.0	3.0	80.0	100	0	本発明
2	6	1-2	2.0	8.0	7.0	3.0	80.0	96	0	本発明
2	7	1-3	2.0	8.0	7.0	3.0	80.0	88	0	本発明
2	8	1-4	2.0	8.0	7.0	3.0	80.0	100	0	本発明
2	9	1-5	2.0	8.0	7.0	3.0	80.0	100	0	本発明
3	0	1-8	2.0	8.0	7.0	3.0	80.0	99	0	本発明
3	1	1-10	2.0	8.0	7.0	3.0	80.0	99	0	本発明
3	2	1-11	2.0	8.0	7.0	3.0	80.0	99	0	本発明
3	3	1-12	2.0	8.0	7.0	3.0	80.0	98	0	本発明
3	4	1-16	2.0	8.0	7.0	3.0	80.0	99	0	本発明
3	5	1-21	2.0	8.0	7.0	3.0	80.0	95	0	本発明
3	6	1-24	2.0	8.0	7.0	3.0	80.0	97	0	本発明
3	7	1-26	2.0	8.0	7.0	3.0	80.0	90	0	本発明
3	8	1-28	2.0	8.0	7.0	3.0	80.0	91	0	本発明
3	9	1-33	2.0	8.0	7.0	3.0	80.0	89	0	本発明
4	0	1-42	2.0	8.0	7.0	3.0	80.0	85	0	本発明
4	1	1-46	2.0	8.0	7.0	3.0	80.0	87	0	本発明
4	2	1-57	2.0	8.0	7.0	3.0	80.0	100	0	本発明
4	3	1-59	2.0	8.0	7.0	3.0	80.0	100	0	本発明
4	4	1-60	2.0	8.0	7.0	3.0	80.0	99	0	本発明

溶媒3:グリセリン

溶媒4:2-ピロリドン

溶媒5:1、5-ペンタンジオール

【0107】表2の結果から明らかなように、本発明の色素及び該色素を含有するインクジェット記録液は比較色素及び該比較色素を含有するインクジェット記録液を使用した場合に比較して耐光性に優れ、かつ緑色光領域の反射濃度に対する青色光および赤色光領域の不正吸収が少ない色調が良好のものであることがわかる。また、本プリンタの系において本発明のインクジェット記録液の熱時変質によるヘッドの異常等は確認されず、電気ー熱変換方式に対する適合性を持ち合わせていることを確認した。

## [0108]

【発明の効果】本発明による色素、該色素を含有するインクジェット記録液及び特に主な対象としてはマゼンタ色のインクジェット記録液は、色画像の耐光性に優れ、良好な色再現性のための色調に優れた効果を有する。

【図面の簡単な説明】

【図1】例示化合物 I-1のメタノール溶液における可視・紫外分光吸収スペクトルを示す。

【図2】例示化合物 I - 2のメタノール溶液における可視・紫外分光吸収スペクトルを示す。

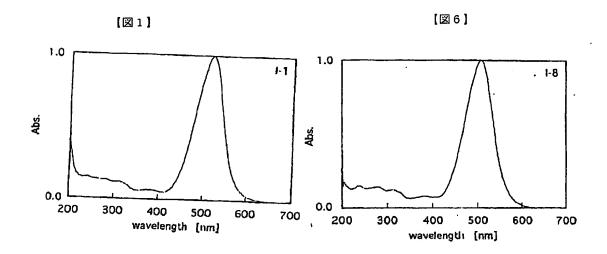
【図3】例示化合物 I - 3のメタノール溶液における可視・紫外分光吸収スペクトルを示す。

【図4】例示化合物 I - 4 のメタノール溶液における可視・紫外分光吸収スペクトルを示す。

【図5】例示化合物 I - 5 のメタノール溶液における可視・紫外分光吸収スペクトルを示す。

【図 6】例示化合物 I ー 8 のメタノール溶液における可 視・紫外分光吸収スペクトルを示す。

【図7】例示化合物 I-16のメタノール溶液における可視・紫外分光吸収スペクトルを示す。





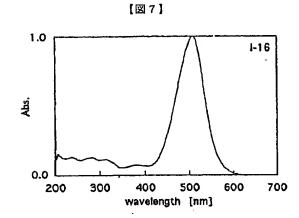
400 500 wavelength [nm]

0.0

200

300

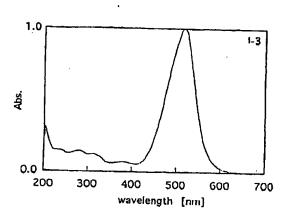
【図2】



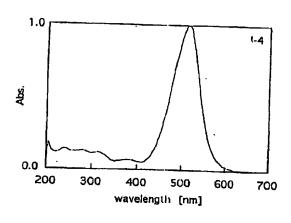
【図3】

600

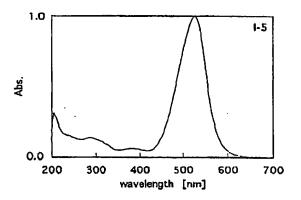
700



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72) 発明者 森本 仁士 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会 社内 (72)発明者 二宮 英隆 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会 社内